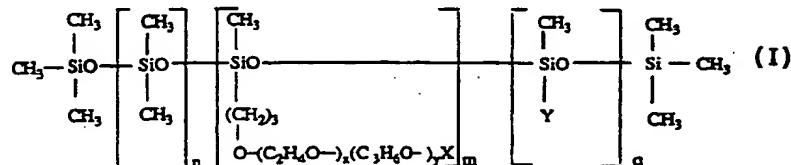


DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

| | | | |
|---|--|---|---|
| (51) Classification internationale des brevets 5 : A61K 7/48, 7/00, 9/06 | | A1 | (11) Numéro de publication internationale: WO 93/14742 (43) Date de publication internationale: 5 août 1993 (05.08.93) |
| <p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR93/00078</p> <p>(22) Date de dépôt international: 27 janvier 1993 (27.01.93)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 92/00816 27 janvier 1992 (27.01.92) FR</p> <p>(71) Déposant (<i>pour tous les Etats désignés sauf US</i>): L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (<i>US seulement</i>): BARA, Isabelle [FR/FR]; 68, avenue d'Italie, F-75013 Paris (FR). MELLUL, Myriam [FR/FR]; 17, allée du Parc-de-la-Bièvre, F-94240 L'Hay-les-Roses (FR).</p> | | <p>(74) Mandataire: STALLA-BOURDILLON, Bernard; Cabinet Nony & Cie, 29, rue Cambacérès, F-75008 Paris (FR).</p> <p>(81) Etats désignés: CA, JP, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i></p> | |
| <p>(54) Title: WATER-IN-OIL EMULSION STABLE IN THE COURSE OF TIME, WITH HIGH SILICONE CONTENT</p> <p>(54) Titre: EMULSION EAU-DANS-HUILE STABLE AU COURS DU TEMPS A HAUTE TENEUR EN SILICONE</p> <p>(57) Abstract</p> <p>Stable water-in-oil emulsion for cosmetic or pharmaceutical use. Said emulsion is comprised of a fatty phase with a proportion from 15 to 40 % consisting of at least one silicone in an amount from 15 to 40 % by weight based on the total weight of the emulsion and an aqueous phase containing at least one aqueous electrolyte-insensitive gelling agent, the emulsifying agent of said emulsion being an alkyl- or alkoxy-dimethicone copolyol having the general formula (I) wherein X is a hydrogen atom, an alkyl, an alkoxy or an acyl from C₁ to C₁₆, Y is C₈-C₂₂ alkoxy or alkyl radical, n = 0 to 200, m = 1 to 40, q = 1 to 100, the molecular weight of the residue (C₂H₄O)_x(C₃H₆O₋)_y-X being from 250 to 2000, x and y being selected so that the weight ratio of the oxyethylene/oxypropylene groups is comprised between 100:0 and 20:80. Production of stable emulsions having excellent cosmetic properties.</p> <p>(57) Abrégé</p> <p>Emulsion eau-dans-huile stable à usage cosmétique ou pharmaceutique. Cette émulsion comprend une phase grasse en une proportion de 15 à 40 % constituée d'au moins une silicone à raison de 15 à 40 % en poids par rapport au poids total de l'émulsion et une phase aqueuse contenant au moins un gélifiant aqueux insensible aux électrolytes, l'agent émulsifiant de ladite émulsion étant un alkyl- ou alkoxy-diméthicone copolyol de formule générale (I) dans laquelle: X est un atome d'hydrogène, un alkyle, un alkoxy ou un acyle, en C₁-C₁₆, Y est un radical alkyle ou alkoxy en C₈ à C₂₂, n = 0 à 200, m = 1 à 40, q = 1 à 100, le poids moléculaire du reste (C₂H₄O)_x(C₃H₆O₋)_y-X étant de 250 à 2000, x et y étant choisis de telle sorte que le rapport en poids des groupes oxyéthylène/oxypropylène soit compris entre 100:0 et 20:80. Obtention d'émulsions stables ayant d'excellentes propriétés cosmétiques.</p> | | | |



UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures
publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

| | | | | | |
|----|---------------------------|----|---|----|-----------------------|
| AT | Autriche | FR | France | MR | Mauritanie |
| AU | Australie | GA | Gabon | MW | Malawi |
| BB | Barbade | GB | Royaume-Uni | NL | Pays-Bas |
| BE | Belgique | GN | Guinée | NO | Norvège |
| BF | Burkina Faso | CR | Grèce | NZ | Nouvelle-Zélande |
| BG | Bulgarie | HU | Hongrie | PL | Pologne |
| BJ | Bénin | IE | Irlande | PT | Portugal |
| BR | Brésil | IT | Italie | RO | Roumanie |
| CA | Canada | JP | Japon | RU | Fédération de Russie |
| CF | République Centrafricaine | KP | République populaire démocratique de Corée | SD | Soudan |
| CG | Congo | KR | République de Corée | SE | Suède |
| CH | Suisse | KZ | Kazakhstan | SK | République slovaque |
| CI | Côte d'Ivoire | LI | Liechtenstein | SN | Sénégal |
| CN | Cameroon | LK | Sri Lanka | SU | Union soviétique |
| CS | Tchécoslovaquie | LU | Luxembourg | TD | Tchad |
| CZ | République tchèque | MC | Monaco | TG | Togo |
| DE | Allemagne | MG | Madagascar | UA | Ukraine |
| DK | Danemark | ML | Mali | US | Etats-Unis d'Amérique |
| ES | Espagne | MN | Mongolie | VN | Viet Nam |
| FI | Finlande | | | | |

Emulsion eau-dans-huile stable au cours du temps à haute teneur en silicone

5 La présente invention a pour objet des émulsions eau-dans-huile (E/H) à haute teneur en silicone.

10 De telles émulsions E/H sont utiles en cosmétique notamment pour leur aptitude à former des films à la surface de la peau prévenant efficacement la perte d'eau trans-épidermique et donnant une bonne résistance aux contaminations par les 15 micro-organismes.

Il est connu que plus la teneur en huile de silicone augmente, plus l'obtention d'une émulsion E/H stable est difficile non seulement dans le temps mais également lorsqu'elle est soumise à d'importantes variations de température.

15 Malgré les recherches importantes dans ce domaine, il n'a pas été possible de mettre au point des émulsions E/H, de bonne stabilité, ayant une forte teneur en huile de silicone.

Ces problèmes de stabilité peuvent, selon le brevet US 4.698.178, être au moins partiellement résolus par l'emploi d'une nouvelle classe de tensioactifs siliconés.

20 Toutefois, si ce brevet indique que par l'emploi de ces tensioactifs on peut obtenir des émulsions E/H dont la proportion en huile de silicone peut s'élever de 8 à 50 %, celles-ci ne sont illustrées que par des exemples renfermant au maximum 8,5 % d'huile de silicone.

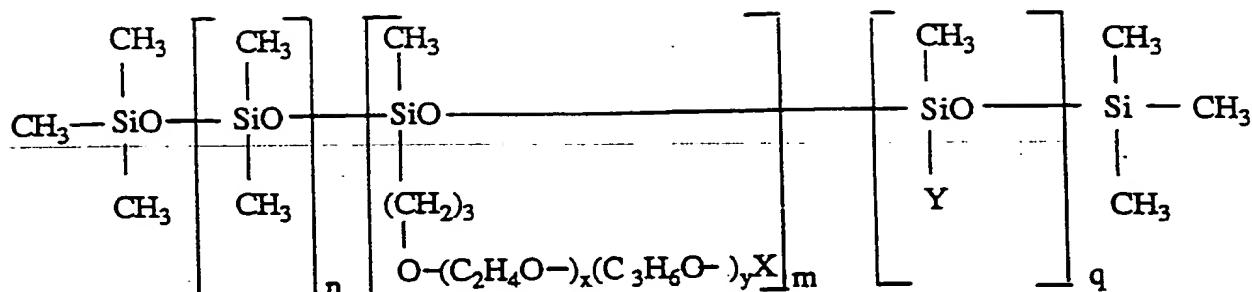
Selon ce brevet, la stabilité est obtenue non seulement à l'aide des tensioactifs siliconés décrits, mais également par l'usage d'une part de polyols pour les températures basses et d'autre part d'électrolytes ou de savons métalliques pour les températures élevées.

25 La stabilisation des émulsions E/H se réalise de manière connue à l'aide de stabilisants de la phase grasse notamment par des polymères liposolubles, des cires ou des argiles organiquement modifiées, ces dernières étant décrites dans l'EP-A-0.009.404 et l'EP-A-0.331.833.

30 Il a maintenant été découvert de manière inattendue et surprenante que par l'emploi de gélifiants non sensibles aux électrolytes dans la phase aqueuse dispersée en association avec un émulsionnant du type alkyl- ou alcoxy-diméthicone copolyol, il était possible de résoudre les inconvénients mentionnés ci-dessus et d'obtenir des émulsions E/H ayant une bonne stabilité dans le temps et aux variations de température.

35 La présente invention a donc pour objet une émulsion eau-dans-huile stable, à usage cosmétique ou pharmaceutique, caractérisée par le fait qu'elle comprend une phase grasse en une proportion de 15 à 40 % constituée d'au moins une silicone à raison de 15 à 40 % en poids par rapport au poids total de l'émulsion et une phase aqueuse contenant au moins un gélifiant aqueux insensible aux électrolytes, l'agent émulsionnant de ladite émulsion étant un alkyl- ou alcoxy-diméthicone copolyol de formule générale :

- 2 -



10

dans laquelle :

X est un atome d'hydrogène, un alkyle, un alcoxy ou un acyle, en C₁-C₁₆,

Y est un radical alkyle ou alcoxy en C₈ à C₂₂,

n = 0 à 200.

15

$m = 1 \text{ à } 40,$

$$q = 1 \text{ à } 100.$$

le poids moléculaire du reste $(C_2H_4O)_x(C_3H_6O)_y-X$ étant de 250 à 2000, x et y étant choisis de telle sorte que le rapport en poids des groupes oxyéthylène/oxypropylène soit compris entre 100:0 et 20:80.

20 L'émulsion E/H selon l'invention répond parfaitement aux normes de stabilité soit :

- résistance à l'épreuve de centrifugation à 4000 tr/mn pendant 1 heure,

- résistance au vieillissement à température ambiante pendant 3 mois ainsi qu'à

45°C et à +4°C et

- résistance à 8 cycles successifs de 8 heures chacun dont les températures

25 s'échelonnent de -25°C à +47°C.

1. L'émulsion selon l'invention répond aux critères suivants :

- elle a et conserve au cours de ces tests un aspect macroscopique et microscopique homogène et stable (globules finement dispersés, absence de relargage) et

- sa viscosité est constante au cours du temps

Pa.sec et de préférence entre 0,2 Pa.sec et 6 Pa.sec.. Les émulsions selon l'invention possèdent par ailleurs de bonnes qualités sensorielles notamment une grande facilité d'application, du confort, de la douceur, une bonne

35 L'emploi des gélifiants aqueux selon l'invention confère à la phase aqueuse dispersée des propriétés rhéologiques d'épaississement et/ou de thixotropie et permet donc d'obtenir une émulsion plus stable. Les émulsions ainsi stabilisées permettent de se passer d'agents conservateurs. En effet, de façon surprenante, on a constaté que les émulsions stabilisées présentaient d'excellentes propriétés bactériostatiques et/ou bactéricides.

Selon l'invention, on peut utiliser comme gélifiant aqueux tous ceux dont le bon

40

- 3 -

fonctionnement est indépendant du caractère ionique du milieu.

5 De préférence, on emploie des gélifiants aqueux organiques choisis parmi :

- les polysaccharides tels que les dérivés cellulosiques (carboxyméthylcellulose, hydroxypropylméthylcellulose), les gommes naturelles telles que les gommes de xanthane, de guar, de caroube, les scléroglucanes, les dérivés de chitine ou de chitosane,

- les protéines ou leurs hydrolysats, telles que la kératine, la gélatine, le collagène,

10 - les dérivés acryliques et méthacryliques, tels que le polyacrylate de glycérol (dont le produit vendu par la Société SEDERMA sous la dénomination de "LUBRAJEL") et le copolymère d'acrylate d'ammonium (dont le produit vendu par la Société HOECHST sous la dénomination de "PAS 5161"),

- les polyéthylèneglycols (PEG) tels que les produits vendus par la Société UNION

15 CARBIDE sous la dénomination de "CARBOWAX", et

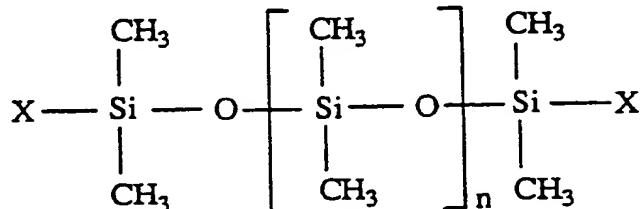
- les mélanges de ceux-ci.

Selon l'invention, le gélifiant aqueux est présent en une proportion comprise entre 0,1 et 5 % et de préférence entre 0,3 et 2 % en poids de matière active par rapport au poids total de l'émulsion.

20 La silicone utilisable selon l'invention peut être un polydiorganosiloxane linéaire, éventuellement fonctionnalisé, ou cyclique ou un méthylorganopolysiloxane ou un mélange de ceux-ci.

Les polydiorganosiloxanes linéaires éventuellement fonctionnalisés utilisables selon l'invention répondent à la formule générale suivante :

25



30

dans laquelle :

X est $-\text{CH}_3$ ou OH, et

n est 0 à 5000.

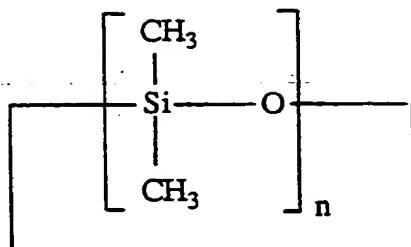
35

Parmi ceux-ci, on citera notamment les produits vendus sous la dénomination de "AK" par la Société WACKER, "SF" par la Société GENERAL ELECTRIC et "ABIL" par la Société GOLDSCHMIDT, tel que le produit "Abil 10" ou bien les produits vendus sous la dénomination de "Q2 1401" et "Q2 1403" par la Société DOW CORNING.

40 Comme polydiorganosiloxanes cycliques selon l'invention, on peut utiliser, seuls ou en mélange, des cyclométhicones de formule :

- 4 -

5



10

dans laquelle :

n est un nombre entier de 3 à 8.

Parmi les cyclométhicones particulièrement préférées, on citera le cyclotétradiméthylsiloxane (n = 4), le cyclopentadiméthylsiloxane (n = 5), et le cyclohexadiméthylsiloxane (n = 6).

On peut notamment utiliser les produits vendus sous les dénominations de "DC Fluid 244", "DC Fluid 245", "DC Fluid 344" et "DC Fluid 345" par la Société DOW CORNING.

D'autres cyclométhicones utilisables selon l'invention sont celles vendues sous les dénominations de "Abil K4" par la Société GOLDSCHMIDT ; sous les dénominations de "Silbione 70045 V2" et de "Silbione Huile 70045 V5" par la Société RHONE POULENC ; ainsi que sous les dénominations de "Volatil Silicone 7158" et de "Volatil Silicone 7207" par la Société UNION CARBIDE.

Les organopolysiloxanes selon l'invention peuvent être des alkyl, alcoxy ou phényl-diméthicones tels que, par exemple :

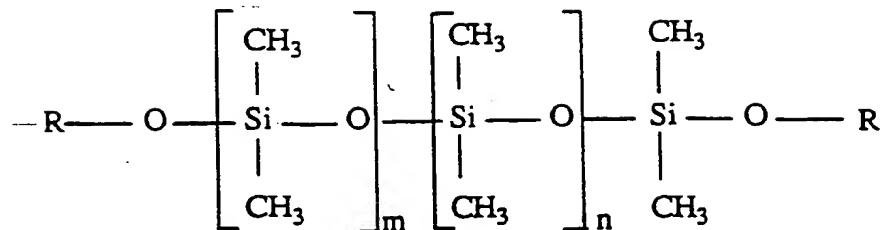
(a) une alcoxy diméthicone ayant l'une des formules suivantes :

30

35

40

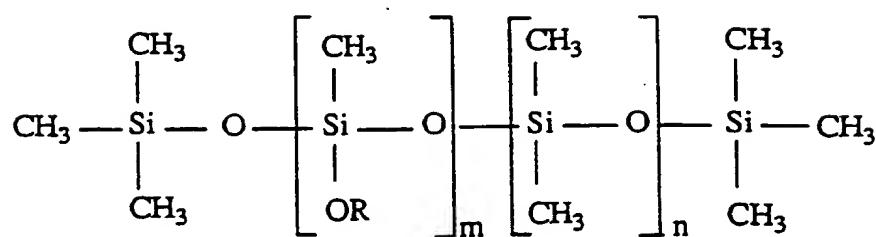
- 5 -



10

ou

15



dans lesquelles :

R est un radical alkyle de C₆ à C₃₀

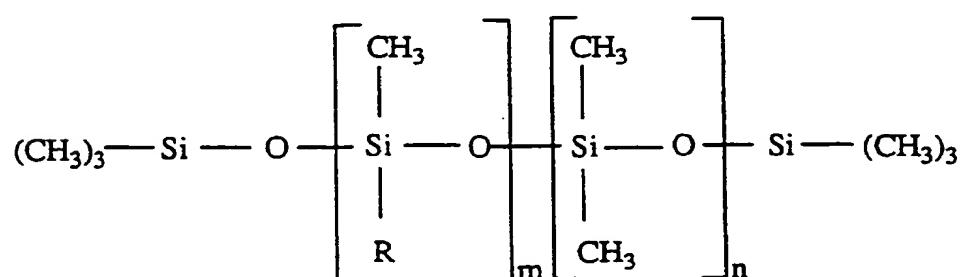
20

m est 1 à 100, et n est 0 à 100.

On peut notamment citer le produit vendu sous la dénomination de "Abil wax 2440" par la Société GOLDSCHMIDT.

(b) une alkyldiméthicone ayant l'une des formules suivantes :

25



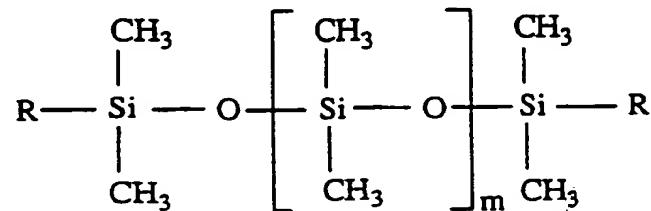
30

dans laquelle :

R est un radical alkyle de C₆ à C₃₀,

m est 1 à 100 et n est 0 à 100, ou

35



40

- 6 -

5

dans laquelle :

R est un radical alkyle de C₆ à C₃₀

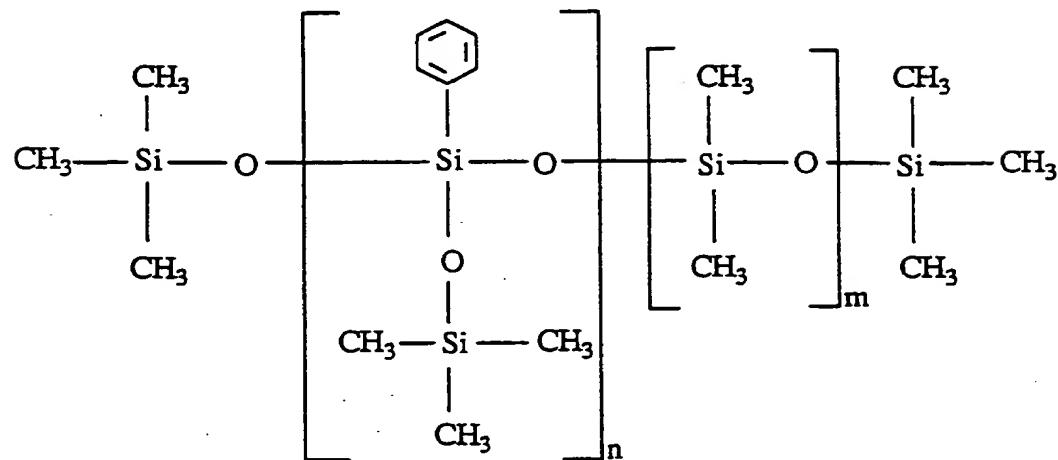
m est 1 à 100.

10

(c) une phényl diméthicone ayant la formule suivante :

15

20



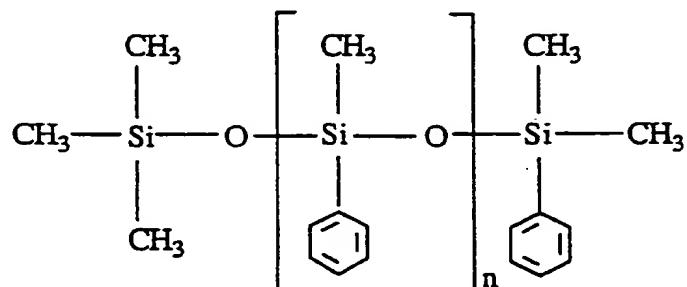
dans laquelle :

m est 0 à 100 et n est 1 à 400

ou la formule suivante :

25

30



dans laquelle :

n est 0 à 400.

35

Les organosiloxanes utilisables selon l'invention peuvent également être des triméthylsiloxy silicates (CTFA) renfermant des unités :

R étant un radical alkyle inférieur en C₁ à C₆ ou phényle.

40

Tel qu'indiqué ci-dessus, la silicium utilisée selon l'invention est présente en une

- 7 -

5 proportion comprise entre 15 et 40 % mais de préférence comprise entre 15 et 30 % en poids par rapport au poids total de l'émulsion.

Lorsque la silicone est un polydiorganosiloxane éventuellement fonctionnalisé, elle est présente de préférence dans une proportion comprise entre 0,1 et 15 % en poids par rapport au poids total de l'émulsion.

10 Lorsque la silicone est un polydiorganosiloxane cyclique, elle est présente de préférence en une proportion comprise entre 1 et 30 % en poids par rapport au poids total de l'émulsion.

Lorsque la silicone est un organopolysiloxane, elle est présente de préférence en une proportion comprise entre 0,1 et 10 % par rapport au poids total de l'émulsion.

15 La phase grasse de l'émulsion E/H selon l'invention peut comprendre une ou des huile(s) non siliconée(s) dans une proportion comprise entre 0,1 et 26 %, de préférence entre 0,1 et 15 % en poids par rapport au poids total de l'émulsion.

20 Comme huile non siliconée, on citera : toute huile (ou mélange d'huiles) fluide stable à la température d'utilisation habituelle des produits cosmétiques et pharmaceutiquement ou cosmétiquement acceptables telles que les huiles végétales ou animales, les huiles minérales ou synthétiques et les triglycérides d'acide gras.

25 Parmi les huiles végétales ou animales, modifiées ou non, on peut citer par exemple l'huile d'amande douce, l'huile d'avocat, l'huile de ricin, l'huile d'olive, l'huile de jojoba, l'huile de tournesol, l'huile de germes de blé, l'huile de sésame, l'huile d'arachide, l'huile de pélins de raisin, l'huile de soja, l'huile de colza, l'huile de carthame, l'huile de coprah, l'huile de maïs, l'huile de noisette, le beurre de karité, l'huile de palme, l'huile de noyau, l'huile de calophyllum.

30 Parmi les huiles minérales, on peut citer par exemple l'huile de vaseline.

35 Parmi les triglycérides d'acides gras, on peut citer les triglycérides caprylique/caprique, les triglycérides d'acides gras en C₁₀ à C₁₈ et les triglycérides d'acides gras en C₁₂ à C₁₈.

L'agent tensio-actif ou émulsionnant tel que défini ci-dessus est utilisé selon l'invention en une proportion comprise entre 0,5 et 10 % et de préférence entre 2 et 6 % en poids par rapport au poids total de l'émulsion et s'est avéré moins irritant que certains autres tensioactifs.

40 Parmi les produits du commerce pouvant contenir tout ou partie des alkyldiméthicones copolyols utilisables selon l'invention, comme émulsionnant on peut citer notamment ceux vendus sous la dénomination de "Abil WE09" ou "Abil WS08" par la Société GOLDSCHMIDT, de "Q2 5200" par la Société DOW CORNING et de "218 1138" par la Société GENERAL ELECTRIC.

5 Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, on peut employer un tensioactif additionnel tel qu'un ester ou un éther de glycérol et/ou une dispersion de polydimethylsiloxane oxyéthyléné dans un cyclodiméthylsiloxane ("Q3225C" de la Société DOW CORNING) ayant une HLB comprise entre 2 et 7 et présent en une proportion comprise entre 0,01 et 5 % en poids par rapport au poids total de l'émulsion.

10 Parmi les tensioactifs additionnels de ce type, on peut citer les esters ou éthers de glycérol notamment l'ester d'acide isostéarique et/ou d'acide succinique et l'éther d'alcool décytéttradécylique. On peut citer par exemple le produit vendu par la Société DYNAMIT NOBEL sous la dénomination de "Imwitor 780K" qui est un isostéaryl diglycéryl succinate.

15 Il est par ailleurs disponible dans le commerce, certains produits constitués d'un mélange d'alkyldiméthicone copolyol de la formule donnée ci-dessus et d'un tensioactif additionnel du type mentionné ci-dessus.

On citera à cet égard le produit vendu par la Société GOLDSCHMIDT sous la dénomination "Abil WE09" qui contient un alkyldiméthicone copolyol comportant un rapport en poids des groupes oxyéthylène/oxypropylène compris entre 100:0 et 20:80 associé à un isostéarate de glycérol et du laurate d'hexyle.

20 Si désiré et afin de modifier la texture et les propriétés cosmétiques de l'émulsion selon l'invention, la phase grasse peut renfermer au moins un gélifiant huileux choisi parmi :

- les sels métalliques d'acides gras en C₈ à C₂₂ tels que le stéarate d'aluminium et l'hydroxystéarate d'aluminium et de magnésium,

25 - les esters d'acides gras en C₈ à C₂₂ et de glycol,
- les mélanges d'alcools gras en C₁₄ à C₃₂,
- les cires de silicone de type alkyldiméthicone ou alcoxy diméthicone,
- les argiles organiquement modifiées notamment la bentone,
- les dérivés de cholestérol, notamment l'hydroxycholestérol, et
- les mélanges de ceux-ci.

30 Les gélifiants huileux peuvent être présents en une proportion très variable selon la texture désirée. Toutefois, dans la plupart des cas, ils sont présents en une proportion comprise entre 0,1 et 10 % en poids par rapport au poids total de l'émulsion.

Selon l'invention, la phase grasse peut également renfermer des pigments éventuellement enrobés par des substances hydrophiles ou hydrophobes tels que :

35 - le polyéthylène,
- la lécithine,
- un sel d'un acide aminé tel que l'acylglutamate d'aluminium,
- le polyméthylméthacrylate,
- le triisostéaroyltitanate, et

- le collagène.

5 Parmi les pigments enrobés, on peut citer notamment les pigments vendus sous la dénomination de "Covasil" par la Société WACKER (pigments au triisostéaryl-titanate).

Les pigments ainsi enrobés peuvent être incorporés dans l'émulsion selon l'invention en une proportion comprise entre 0,1 et 15 % en poids par rapport au poids total de l'émulsion.

10 Parmi les autres adjuvants liposolubles que l'on peut incorporer à la phase grasse, on peut citer les filtres U.V. lipophiles, les vitamines lipophiles, les antioxydants et les parfums.

La phase aqueuse peut également renfermer des adjuvants communément utilisés dans les émulsions E/H cosmétiques. On citera par exemple les lubrifiants, les agents texturisants du type cire de silicone polyéther, les agents hydratants, tels que le glycérol et le 15 propylène glycol, les protéines ou leurs hydrolysats tels que ceux de collagène et d'élastine, les filtres UV hydrophiles et les polysaccharides ainsi que des électrolytes tels que NaCl ou MgSO₄.

20 L'émulsion selon l'invention peut également incorporer des charges d'origine végétale, minérale ou synthétique, en particulier la poudre d'amidon, de la silice colloïdale, de la poudre de nylon (Orgasol), et du talc.

Un des principaux avantages découlant de la stabilisation très efficace de l'émulsion selon l'invention par les gélifiants décrits ci-dessus est la possibilité d'incorporer des substances réputées destabilisantes des émulsions E/H notamment celles ayant un caractère ionique.

25 On peut citer notamment les filtres U.V. tels que la benzophénone-4 et certains principes actifs tels que des oligo-éléments et des dérivés biologiques. Parmi les oligo-éléments, on citera le gluconate de magnésium et parmi les dérivés biologiques, on citera les hydrolysats de protéine sérique d'origine animale, le pyrrolidone carboxylate de sodium.

Les émulsions selon l'invention peuvent être préparées par tout procédé classique.

30 Toutefois, il est préférable d'obtenir l'émulsion de la manière suivante : on chauffe la phase grasse contenant l'émulsionnant jusqu'à une température suffisante pour fondre tous les constituants, de préférence entre 20 et 95°C, et on incorpore les adjuvants liposolubles désirés.

35 Ensuite, on ajoute à la phase grasse fondu, sous forte agitation, par exemple à l'aide d'un agitateur de type MORITZ, la phase aqueuse contenant le gélifiant portée à une température comprise entre 20 et 95°C dans laquelle tous les adjuvants hydrosolubles désirés ont préalablement été incorporés.

Les émulsions selon l'invention peuvent être sous forme de crème blanche ou teintée, sous forme de fond de teint, de mascara, de blush ou d'un produit de maquillage pour

- 10 -

les lèvres. Elles se conservent bien même en l'absence d'agent de conservation.

5 L'invention sera maintenant illustrée par les exemples suivants sans pour autant la limiter.

EXEMPLE 1 : Crème blanche

10 Phase grasse A :

| | |
|--|--------|
| - Alkyl diméthicone copolyol "WE09" | 5 % |
| de la Société GOLDSCHMIDT | 4 % |
| - "Mygliol 812" de la Société DYNAMIT NOBEL | |
| - Ester de glycérol "Imwitor 780K" | 2 % |
| de la Société DYNAMIT NOBEL | |
| - Silicone "Q2 1401" de la Société DOW CORNING | 0,5 % |
| - Silicone volatile "Fluid 245" | |
| de la Société DOW CORNING | 18,5 % |

20 Phase aqueuse B :

| | |
|---------------------------|--------|
| - Polyacrylate d'ammonium | 1 % |
| - Glycérine | 15 % |
| - MgSO ₄ | 0,7 % |
| - Conservateur | QS |
| - Eau | 53,3 % |

25 On obtient la crème blanche de la manière suivante : on chauffe la phase B à une température d'environ 90°C et on l'ajoute en plusieurs fractions à la phase A portée à la même température. Le mélange est effectué à l'aide d'une turbine de type Moritz à une vitesse d'environ 3000 t/mn.

30 La crème obtenue est d'un bel aspect, brillante, légèrement translucide, de toucher agréable, doux, non collant et frais.

35

40

- 11 -

EXEMPLE 2 : Fond de teint

5

Phase A :

| | | |
|----|--|--------|
| | - Alkyl diméthicone copolyol "WE09" de la Société GOLDSCHMIDT | 5 % |
| 10 | - Alkyldiméthicone "Abil Wax 9810" de la Société GOLDSCHMIDT | 2 % |
| | - Silicone "Abil 10" de la Société GOLDSCHMIDT | 9 % |
| | - Oxydes de titane enrobés par des lipoaminoacides de la Société MAPRECOS | 4,12 % |
| 15 | - Oxydes de fer enrobés par des lipoaminoacides de la Société MAPRECOS | 0,88 % |
| | - Silicone volatile "Fluid 245" de la Société DOW CORNING | 13,5 % |

Phase B :

| | | |
|----|---|--------|
| 20 | - Carboxyméthylcellulose | 0,5 % |
| | - Glycérine | 14 % |
| | - Polyéthylène glycol-20 de poids moléculaire 1000 "Carbowax 1000" de la Société UNION CARBIDE | 1,7 % |
| | - MgSO ₄ | 0,7 % |
| 25 | - Conservateur | 0,5 % |
| | - Eau | 48,1 % |

On obtient le fond de teint de la manière suivante : on homogénéise l'ensemble de la phase A par une turbine de type Moritz à 90°C à une vitesse d'environ 3000 t/mn.

30 Ensuite, on chauffe la phase B à 90°C et on l'introduit en plusieurs fractions dans la phase A par agitation vigoureuse.

Le fond de teint obtenu après refroidissement présente un très bel aspect et de bonnes qualités cosmétiques.

35

40

- 12 -

EXAMPLE 3 : Fond de teint

5

Phase A :

| | | |
|----|---|-------|
| | - Alkyldiméthicone copolyol "WE09" de la Société GOLDSCHMIDT | 5 % |
| | - Squalane | 4,4 % |
| 10 | - Alcoxydiméthicone "Abil Wax 2440" de la Société GOLDSCHMIDT | 1 % |
| | - Mélange d'alcools gras en C ₁₄ à C ₂₂ "Nafol" de la Société CONDEA | 1,1 % |
| | - Paraffine | 1,2 % |
| 15 | - Huile de ricin hydrogénée | 0,8 % |
| | - Pigments enrobés de collagène | 5 % |
| | - Silicone volatile "Fluid 245" de la Société DOW CORNING | 8 % |
| | - Silicone "Q2 1403" de la Société DOW CORNING | 4 % |

20

Phase B :

| | | |
|----|--|--------|
| | - Glycérine | 5 % |
| | - Polyéthylène glycol-20 "Carbowax 1000" | 1,7 % |
| | - Polyéthylène glycol-8 "Carbowax 400" | 3 % |
| 25 | - MgSO ₄ | 0,7 % |
| | - Conservateur | QS |
| | - Eau | 59,1 % |

On obtient ce fond de teint de la même manière que pour l'exemple 2.

30

EXAMPLE 4 : Crème blanche

Phase A :

| | | |
|----|--|------|
| | - Alkyldiméthicone copolyol "WE 09" de la Société GOLDSCHMIDT | 2 % |
| 35 | - Silicone volatile "Fluid 245" de la Société DOW CORNING | 17 % |
| | - "Mygliol 812" de la Société DYNAMIT NOBEL | 4 % |
| | - Ester de glycérol "Imwitor 780 K" | |

40

- 13 -

| | | |
|---|--|-----|
| 5 | de la Société DYNAMIT NOBEL | 1 % |
| | - Silicone "Q2 1403" de la Société DOW CORNING | 4 % |

Phase B :

| | | |
|----|------------------------------------|--------|
| 10 | - Glycérine | 15 % |
| | - Copolymère d'acrylate d'ammonium | 1 % |
| | - MgSO ₄ | 0,7 % |
| | - Conservateur | QS |
| | - Eau | 55,3 % |

On obtient cette crème de la même manière que pour l'exemple 1.

15

EXAMPLE 5 : Crème blanche

Phase A :

| | | |
|----|---|------|
| 20 | - Alkyldiméthicone copolyol "WE 09" | |
| | de la Société GOLDSCHMIDT | 5 % |
| | - Silicone volatile "Fluid 245" | |
| | de la Société DOW CORNING | 12 % |
| | - Silicone "Q2 1401" de la Société DOW CORNING | 4 % |
| | - "Mygliol 812" de la Société DYNAMIT NOBEL | 2 % |
| 25 | - Ester de glycérol "Imwitor 780 K" | |
| | de la Société DYNAMIT NOBEL | 2 % |
| | - Sel mixte d'aluminium et de magnésium d'acides gras | |
| | "Gilugel Sil" de la Société GIULINI CHEMIE | 3 % |

30 Phase B :

| | | |
|----|---|--------|
| | - Glycérine | 15 % |
| | - Copolymère d'acrylate d'ammonium "PAS 5161" | |
| | de la Société HOECHST | 0,5 % |
| | - MgSO ₄ | 0,7 % |
| 35 | - Conservateur | QS |
| | - Eau | 55,0 % |

On obtient cette crème de la même manière que pour l'exemple 1.

40

- 14 -

EXAMPLE 6 : Crème blanche

5

Phase A :

| | | |
|----|--|------|
| | - Alkyl diméthicone "WE09" | |
| | de la Société GOLDSCHMIDT | 5 % |
| | - Silicone volatile "Fluid 245" | |
| 10 | de la Société DOW CORNING | 15 % |
| | - "Mygliol 812" de la Société DYNAMIT NOBEL | 4 % |
| | - Silicone "Q2 1401" de la Société DOW CORNING | 4 % |
| | - Ester de glycérol "Imwitor 780 K" | 2 % |
| | - Conservateur | QS |

15

Phase B :

| | | |
|--|-----------------------|--------|
| | - MgSO ₄ | 0,70 % |
| | - Kératine sulfonique | 2 % |
| | - Eau | 67,3 % |

20

On obtient cette crème de la même manière qu'à l'exemple 1.

EXAMPLE 7 : Crème blanche

25 Phase A :

| | | |
|----|--|------|
| | - Alkyl diméthicone "WE 09" | |
| | de la Société GOLDSCHMIDT | 5 % |
| | - Silicone volatile "Fluid 245" | |
| 30 | de la Société DOW CORNING | 15 % |
| | - "Mygliol 812" de la Société DYNAMIT NOBEL | 4 % |
| | - Silicone "Q2 1401" de la Société DOW CORNING | 4 % |
| | - Ester de glycérol "Imwitor 780 K" | 2 % |
| | - Conservateur | QS |

35 Phase B :

| | | |
|--|--------------------------------|-------|
| | - MgSO ₄ | 0,7 % |
| | - Hydroxypropylméthylcellulose | 0,3 % |
| | - Eau | 69 % |

40

- 15 -

EXEMPLE 8 : Fond de teint

5

Phase A :

| | | |
|----|--|--------|
| | - Alkyl diméthicone "WE 09" de la Société GOLDSCHMIDT | 5 % |
| 10 | - Silicone volatile "Fluid 245" de la Société DOW CORNING | 15 % |
| | - "Mygliol 812" de la Société DYNAMIT NOBEL | 2 % |
| | - Silicone "Q2 1403" de la Société DOW CORNING | 4 % |
| 15 | - Oxydes de titane enrobés par des silicones de la Société WACKER | 1,43 % |
| | - Oxydes de fer enrobés par des silicones de la Société WACKER | 5 % |

Phase B :

| | | |
|----|--------------------------|---------|
| 20 | - MgSO ₄ | 0,7 % |
| | - Glycérol | 15 % |
| | - Carboxyméthylcellulose | 0,5 % |
| | - Eau | 51,37 % |

25 Cette composition se conserve bien au point de vue bactériologique bien qu'elle ne contienne pas d'agent de conservation.

EXEMPLE 9 : Fond de teint fluide

Phase A :

| | | |
|----|--|--------|
| 30 | - Alkyl diméthicone "WE 09" de la Société GOLDSCHMIDT | 10 % |
| | - Cyclopentadiméthylsiloxane "D5" de la Société DOW CORNING | 30 % |
| 35 | - Oxyde de titane enrobé de silicones de la Société WACKER | 4,8 % |
| | - Oxyde de fer noir enrobé de silicones de la Société WACKER | 0,22 % |
| | - Oxyde de fer rouge enrobé de silicones de la Société WACKER | 0,25 % |

40

- 16 -

| | | |
|---|--|--------|
| 5 | - Oxyde de fer jaune enrobé de silicones de la Société WACKER | 1,43 % |
| | - Poudre de nylon "Orgasol" de la Société ATOCHEM | 5 % |

Phase B :

| | | |
|----|--|-------|
| 10 | - MgSO ₄ | 1 % |
| | - Carboxyméthylcellulose | 0,5 % |
| | - Cire de silicone polyéther "SLM 23008" de la Société WACKER | 3 % |
| | - Polyéthylèneglycol-20 (Carbowax 1000) | 2 % |
| 15 | - Polyéthylèneglycol-8 (Carbowax 400) | 3 % |
| | - Conservateur | 0,3 % |
| | - Eau qsp | 100 % |

Le fond de teint est fluide, il s'étale facilement et laisse la peau très uniforme, mate,
20 naturelle et douce.

EXAMPLE 10 : Fond de teint E/H siliconée souple

Phase A :

| | | |
|----|---|--------|
| 25 | - Alkyl diméthicone "WE 09" de la Société GOLDSCHMIDT | 5 % |
| | - Cyclopentadiméthylsiloxane "D5" de la Société DOW CORNING | 28 % |
| 30 | - Polyphénylsiloxane "RP761" de la Société RHONE POULENC | 0,3 % |
| | - Hydroxystéarate d'Al et de Mg en suspension dans du cyclométhicone "Multigel SIL5" de la Société GIULINI CHEMIE | 6 % |
| | - Oxyde de titane enrobé de silicones de la Société WACKER | 4,8 % |
| 35 | - Oxyde de fer noir enrobé de silicones de la Société WACKER | 0,22 % |
| | - Oxyde de fer rouge enrobé de silicones de la Société WACKER | 0,55 % |

40

- 17 -

| | | |
|---|--|--------|
| 5 | - Oxyde de fer jaune enrobé de silicones de la Société WACKER | 1,43 % |
| | - Microbilles de résine siliconée "Tospearl 108" | 6 % |

Phase B :

| | | |
|----|---------------------------------------|-------|
| 10 | - MgSO ₄ | 1 % |
| | - Carboxyméthylcellulose | 0,3 % |
| | - Polyéthylèneglycol-8 (Carbowax 400) | 2 % |
| | - Conservateur | 0,3 % |
| | - Eau qsp | 100 % |

15 Le fond de teint se présente sous forme d'une crème souple très fine. Après application, la peau est douce et mate.

20

25

30

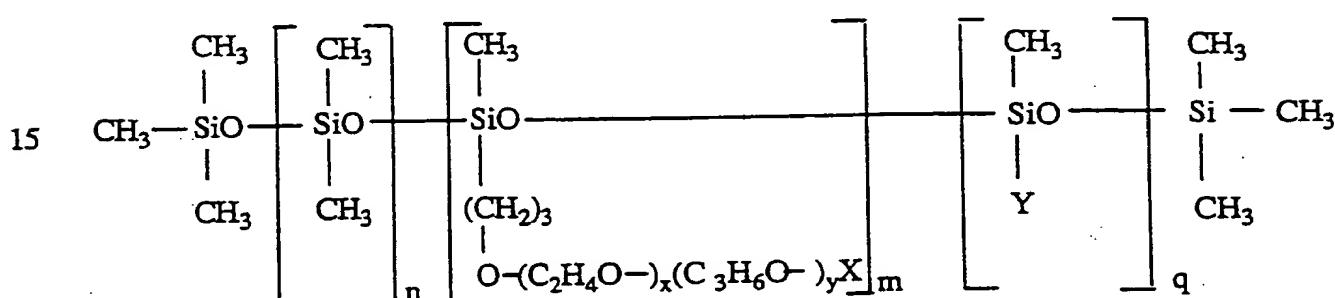
35

40

REVENDICATIONS

5

1. Emulsion eau-dans-huile stable à usage cosmétique ou pharmaceutique caractérisée par le fait qu'elle comprend une phase grasse en une proportion de 15 à 40 % constituée d'au moins une silicone à raison de 15 à 40 % en poids par rapport au poids total de l'émulsion et une phase aqueuse contenant au moins un gélifiant aqueux insensible aux 10 électrolytes, l'agent émulsionnant de ladite émulsion étant un alkyl- ou alcoxy-diméthicone copolymérol de formule générale :



20

X est un atome d'hydrogène, un alkyle, un alcoxy ou un acyle, en C₁-C₁₆,

Y est un radical alkyle ou alcoxy en C₈ à C₂₂,

$n = 0 \text{ à } 200$.

$m = 1 \text{ à } 40.$

25 $q = 1 \text{ à } 100$.

le poids moléculaire du reste $(C_2H_4O)_x(C_3H_6O)_y-X$ étant de 250 à 2000, x et y étant choisis de telle sorte que le rapport en poids des groupes oxyéthylène/oxypropylène soit compris entre 100:0 et 20:80.

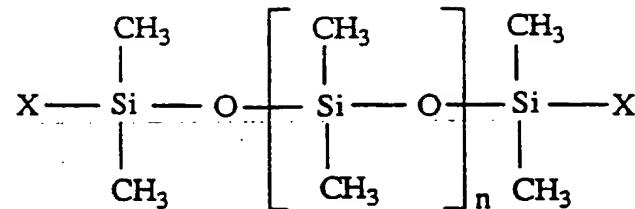
2. Emulsion selon la revendication 1, caractérisée par le fait que la viscosité de
l'émulsion est comprise entre 0,1 Pa.sec et 10 Pa.sec et de préférence entre 0,2 Pa.sec et 6
Pa.sec.

3. Emulsion selon la revendication 1, caractérisée par le fait que la silicone est un polydiorganosiloxane linéaire, éventuellement fonctionnalisé, ou cyclique, ou un organopolysiloxane ou un mélange de ceux-ci.

35 4. Emulsion selon la revendication 3, caractérisée par le fait que le polydiorganosiloxane linéaire répond à la formule :

40

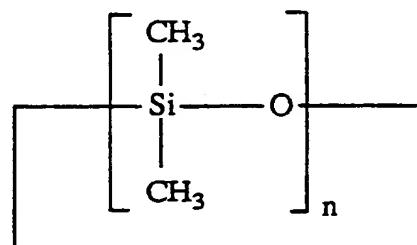
- 19 -



dans laquelle :

X est $-\text{CH}_3$ ou OH et $n = 0$ à 5000

et que le polydiorganosiloxane cyclique répond à la formule :



dans laquelle :

n est un nombre entier de 3 à 8.

20 5. Emulsion selon la revendication 3, caractérisée par le fait que l'organopolysiloxane est choisi dans le groupe constitué par les alkyl, alcoxylés et phényl-diméthicones.

6. Emulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la phase grasse est en outre constituée d'une huile non siliconée à raison de 0,1 à 25% en poids par rapport au poids total de l'émulsion.

7. Emulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que l'alkyl- ou alcoxydiméthicone copolyol est présent en une proportion comprise entre 0,5 et 10% et de préférence entre 2 et 6 % en poids par rapport au poids total de l'émulsion.

30 8. Emulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le gélifiant aqueux est organique.

9. Emulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le gélifiant aqueux est choisi parmi les polysaccharides, les protéines ou leurs hydrolysats, les dérivés acryliques, les polyéthylèneglycols et leurs mélanges.

35 10. Emulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le gélifiant aqueux est présent en une proportion comprise entre 0,1 et 5 % en poids par rapport au poids total de l'émulsion.

11. Emulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la phase grasse contient un gélifiant huileux choisi parmi les sels métalliques d'acides gras en C₈ à C₂₂, les esters d'acides gras et de glycol, les mélanges d'alcools gras en

- 20 -

5 C_{14} à C_{32} , les cires de silicone, les argiles organiquement modifiées, les dérivés de cholestérol et leurs mélanges.

12. Emulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le gélifiant huileux est présent en une proportion comprise entre 0,1 et 10 % en poids par rapport au poids total de l'émulsion.

10 13. Emulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend comme tensioactif supplémentaire un ester ou éther de glycérol et/ou une dispersion de polydiméthylsiloxane oxyéthyléné dans un cyclodiméthylsiloxane ayant une HLB comprise entre 2 et 7 présent en une proportion comprise entre 0,01 et 5 % en poids par rapport au poids total de l'émulsion.

14. Emulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la phase grasse comprend en outre au moins un adjuvant liposoluble choisi parmi les filtres U.V. lipophiles, les vitamines lipophiles, les antioxydants et les parfums.

15 16. Emulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la phase aqueuse comprend en outre au moins une substance hydrosoluble choisie parmi les hydratants, les lubrifiants, les texturisants, les protéines ou leurs hydrolysats, les polysaccharides, les électrolytes, les filtres U.V. hydrophiles, les oligo-éléments et les dérivés biologiques.

17. Emulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle est exempte de conservateur.

20 25 18. Emulsion selon la revendication 17, caractérisée par le fait que les substances hydrophiles ou hydrophobes d'enrobage sont choisies parmi le polyéthylène, la lécithine, les sels d'acides aminés, le polyméthylméthacrylate, le triisostéaroyltitanate et le collagène.

30

35

40

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR 93/00078

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.C1.5 A61K7/48; A61K7/00; A61K9/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.C1.5 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A | EP, A, 0 331 833 (SHISEIDO COMPANY LIMITED) 13 September 1989, cited in the application see page 3, line 6 - 10 see page 5, line 10 - line 13 see page 6 see page 7, line 1 - line 17 see page 7, line 51 - line 58 see page 8 - page 9 Examples | 1-18 |
| A | EP, A, 0 374 332 (SHISEIDO COMPANY LIMITED) 27 June 1990, see page 2, line 50 - page 5, line 25 see examples 9,10 see claims 1-7 | 1-18 |
| A | GB, A, 2 243 780 (UNILEVER PLC) 13 November 1991 see page 1 - page 2, line 12 see page 5, line 19 - page 7, line 16 | 1-18 -/- |

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

- Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

23 April 1993 (23.04.93)

12 May 1993 (12.05.93)

Name and mailing address of the ISA/

Authorized officer

EUROPEAN PATENT OFFICE

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR 93/00078

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| | <p>see page 8, line 15 - page 10, line 32 see page 15, line 1 - page 17, line 12 see page 20, line 6 - line 30 see claims 1-4,21-27 -----</p> | |

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

FR 9300078
SA 69974

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 23/04/93

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|---------|------------------|
| EP-A-0331833 | 13-09-89 | JP-A- | 1180237 | 18-07-89 |
| | | DE-A- | 3873313 | 03-09-92 |
| | | US-A- | 5015469 | 14-05-91 |
| EP-A-0374332 | 27-06-90 | JP-A- | 1079104 | 24-03-89 |
| GB-A-2243780 | 13-11-91 | CA-A- | 2041917 | 11-11-91 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 93/00078

I. CLASSEMENT DE L'INVENTION (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous) ⁷

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

CIB 5 A61K7/48; A61K7/00; A61K9/06

II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée⁸

| Système de classification | Symboles de classification |
|---------------------------|----------------------------|
| CIB --5 | A61K |

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté

III. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS¹⁰

| Catégorie ⁹ | Identification des documents cités, avec indication, si nécessaire, ¹² des passages pertinents ¹³ | No. des revendications visées ¹⁴ |
|------------------------|--|---|
| A | EP,A,0 331 833 (SHISEIDO COMPANY LIMITED) 13 Septembre 1989 cité dans la demande voir page 3, ligne 6-10 voir page 5, ligne 10 - ligne 13 voir page 6 voir page 7, ligne 1 - ligne 17 voir page 7, ligne 51 - ligne 58 voir page 8 - page 9 Exemples --- | 1-18 |
| A | EP,A,0 374 332 (SHISEIDO COMPANY LIMITED) 27 Juin 1990 voir page 2, ligne 50 - page 5, ligne 25 voir exemples 9,10 voir revendications 1-7 --- | 1-18 -/- |

¹⁰ Catégories spéciales de documents cités:¹¹

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié postérieurement à la date de dépôt international ou à la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier.
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

IV. CERTIFICATION

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

23 AVRIL 1993

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

12.05.93

Administration chargée de la recherche internationale

OFFICE EUROPEEN DES BREVETS

Signature du fonctionnaire autorisé

SIERRA GONZALEZ

(SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDIQUES SUR LA
DEUXIÈME FEUILLE)III. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS¹⁴

| Catégorie ¹⁵ | Identification des documents cités, ¹⁶ avec indication, si nécessaire des passages pertinents ¹⁷ | No. des revendications visées ¹⁸ |
|-------------------------|---|--|
| A | GB,A,2 243 780 (UNILEVER PLC) 13 Novembre 1991 voir page 1 - page 2, ligne 12 voir page 5, ligne 19 - page 7, ligne 16 voir page 8, ligne 15 - page 10, ligne 32 voir page 15, ligne 1 - page 17, ligne 12 voir page 20, ligne 6 - ligne 30 voir revendications 1-4,21-27 ----- | 1-18 |